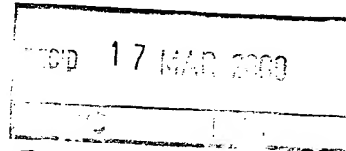


09/869379  
PCT/JP99/07312

31.01.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



JP99/7312  
EJV

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 8 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 7 3 6 9 6 号

出 願 人  
Applicant (s):

東洋紡績株式会社

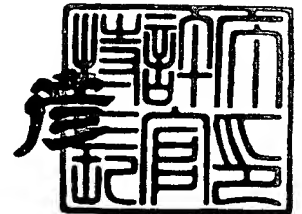
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 0 年 3 月 3 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 1 1 5 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN98-0666

【提出日】 平成10年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 25/18

【発明の名称】 リン酸の精製方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 堀田 清史

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 久保田 冬彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 柴田 稔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン酸の精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させ、リン酸中からヒ素を除去することを特徴とするリン酸の精製方法。

【請求項2】 リン酸中でハロゲン化水素を発生する化合物を添加する請求項1記載のリン酸の精製方法。

【請求項3】 リン酸の $P_2O_5$ 濃度が72%以上である請求項1記載のリン酸の精製方法。

【請求項4】 ハロゲン化水素が塩化水素である請求項1記載のリン酸の精製方法。

【請求項5】 リン酸中でハロゲン化水素を発生する化合物が、鉄(II)、銅(I)、スズ(II)の塩化物である請求項1記載のリン酸の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リン酸の精製方法に関するものであり、特にリン酸中のヒ素を除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、リン酸の製造方法としては、湿式法と乾式法が知られている。ところが、いずれの製造方法においても、得られるリン酸には、リン鉱石由来の人体に有害なヒ素が通常数十ppm程度含まれている。従って、食品用、医薬用リン酸など特に高純度が要求される用途に対しては、ヒ素の除去が必須である。さらに近年では、環境問題の高まりから、金属表面処理等に使用する工業用リン酸においても、ヒ素含有量の低いリン酸が要求されている。

【0003】

そこで、リン酸からヒ素を除去する方法としては、1) 硫化物沈殿法、2) 溶媒抽出法、3) イオン交換法、が知られている。このうち硫化物沈殿法は、工程

と装置が比較的簡素、かつ低コストで実施できるため最も一般的である。この方法は、硫化水素、あるいはリン酸に溶解すると硫化水素を発生する硫化ナトリウム、水硫化ナトリウムなどとリン酸とを接触させ、ヒ素を硫化ヒ素として沈殿させ、分離除去するものである。一方、溶媒抽出法やイオン交換法は、工程と装置が複雑になり、コストが高くなるため一般的でない。

#### 【0004】

しかしながら、硫化物沈殿法においても、真空ろ過機、プレスろ過機、遠心分離機などのろ過設備は必要であり、さらに沈殿する硫化ヒ素が膠質状になりやすく、リン酸からの分離除去が困難になるという問題点があった。このため分離を容易にするために、活性炭塔を流通させる方法（特開平6-48712号公報）、キレート樹脂（特開平6-100307号公報）を添加する方法、などが開示されているが、これらはいずれも設備、処理コスト等の上昇を招くので好ましくない。

#### 【0005】

また硫化水素が残留するとリン酸の腐食性が高まるため、空気または窒素で過剰の硫化水素を脱気する必要もあり、工程の煩雑化を招いていた。さらに硫化ナトリウム、水硫化ナトリウムなどの化合物を使用する場合には、ナトリウムが多量にリン酸中に残留するため、ナトリウム含量が問題となる用途には適用できないという制限もあった。

#### 【0006】

さらに硫化物沈殿法では、リン酸の濃度が高い場合には、リン酸自身の粘性の上昇により、硫化ヒ素の分離除去が一層困難となるため、適用できるリン酸濃度は、 $P_2O_5$ 濃度で約60%までが限界であった。

#### 【0007】

なお、より高い濃度のリン酸からヒ素を除去する方法としては、特公昭53-128595号公報に湿式法リン酸の精製方法として開示されている。この方法は $P_2O_5$ 濃度約82%までのリン酸に塩化ナトリウムを添加し、リン酸中のヒ素を塩素と反応させ、除去する方法である。しかしながら、この方法においても1000～2000ppmもの塩化ナトリウムを使用するため、ヒ素除去後のリン酸中にナトリ

ウムが大量に残留するという問題点があった。

【0008】

以上のように従来のヒ素除去技術では、リン酸中に多量のナトリウムが残留する、また高濃度のリン酸には適用し難い等の問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、硫化物沈殿法のようにろ過や脱気工程を必要とせず、また高濃度のリン酸にも適用可能であり、低コストで実施できる全く新しいリン酸の脱ヒ素方法を提供することを課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意、研究、検討した結果、高濃度リン酸中で塩化水素の発生を伴う有機合成反応を実施中、リン酸のヒ素含有量が反応前後で大きく低下していることを見出し、さらに詳細に検討を進めた結果、前記有機合成反応自体は脱ヒ素効果には無関係であり、リン酸とハロゲン化水素を接触させるのみで、リン酸中のヒ素を約1 ppm以下まで除去できることが判り、さらに酸性下でハロゲン化水素を発生するような化合物を添加しておくこと、一層脱ヒ素の効果が高まることを見出して、遂に本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(1) ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させ、リン酸中からヒ素を除去することを特徴とするリン酸の精製方法、(2) リン酸中でハロゲン化水素を発生する化合物を添加する前記(1)記載の精製方法、(3) リン酸の $P_2O_5$ 濃度が72%以上である前記(1)記載の精製方法、(4) ハロゲン化水素が塩化水素である前記(1)記載の精製方法、(5) リン酸中でハロゲン化水素を発生する化合物が、鉄(II)、銅(I)、スズ(II)の塩化物である前記(1)記載の精製方法である。

【0011】

本発明を詳細に説明する前に、リン酸濃度の表示について説明を加える。  
リン酸はオルソリン酸（正リン酸とも呼ばれる）の重縮合体であり、その濃度は通常オルソリン酸換算あるいは $P_2O_5$ 換算で表示される。オルソリン酸濃度100

%が $P_2O_5$ 濃度 72.4 %に相当し、両濃度は次式の関係にある。

$$P_2O_5 \text{濃度 \%} = \text{オルソリン酸濃度 \%} \times 0.724$$

$P_2O_5$ 濃度 72.4 %未満のリン酸は、オルソリン酸重縮合体と水とが平衡状態で混合したリン酸水溶液であり、一方、 $P_2O_5$ 濃度 72.4 %以上のリン酸は、オルソリン酸重縮合体のみから成り、ポリリン酸、強リン酸、スーパーリン酸と呼ばれることがある。本発明におけるリン酸濃度はすべて $P_2O_5$ 濃度で記載している。

#### 【0012】

本発明の方法が適用できるリン酸濃度は特に限定されないが、リン酸水溶液に適用する場合、水分にハロゲン化水素が溶解し、リン酸の腐食性が高まり、かつ処理後にハロゲン化水素が残留するため、水分量の比較的低い、すなわち、より高い濃度のリン酸に適用する方が有利である。特にポリリン酸 ( $P_2O_5$ 濃度 72 %以上) に適用した場合、完全無水であるためハロゲン化水素はリン酸には残留せず、腐食の影響は回避される。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の第1の実施形態は、ハロゲン化水素ガスのみをリン酸と接触させる方法である。この場合、使用するハロゲン化水素は、塩化水素、臭化水素などいずれでもよいが、最も入手しやすく、また安価である塩化水素が好ましい。

またハロゲン化水素ガスとリン酸とを接触させる方法としては、通常の気液混合装置のいずれでも用いることができ、またバッチ式、連続式のいずれでもよい。最も簡単な方法は、バッチ反応缶に投入したリン酸を攪拌しながら、ハロゲン化水素ガスを吹き込む方法である。この際、脱ヒ素を促進するため、特にリン酸の濃度が高い場合には、リン酸を加温する方が好ましい。

#### 【0014】

本発明の第2の実施形態は、酸性下においてハロゲン化水素を発生するハロゲン化物をリン酸に添加した上で、ハロゲン化水素ガスとリン酸とを接触させる方法である。この場合も、使用するハロゲン化水素は、先述と同様の理由から塩化水素が好ましい。また、酸性下においてハロゲン化水素を発生するハロゲン化物

は、有機、無機化合物のいずれでも良いが、特に還元作用を有する金属ハロゲン化物が挙げられ、好ましくは、鉄(II)、銅(I)、スズ(II)のハロゲン化物であり、特に前記金属の塩化物が望ましい。

#### 【0015】

本発明方法において、その他の条件としては、特に限定されないが、例えばハロゲン化物の添加量は、リン酸重量に対し、概ね1%未満を目安に添加すればよい。多量のハロゲン化物の添加により、脱ヒ素効果はさらに高まると予想されるが、ハロゲン化物由来の不純物がリン酸に多量に残留することになるために好ましくない。また処理温度は、リン酸濃度と反応器の材質にもよるが、およそ50℃～200℃の範囲で任意に設定できる。工業的に反応器などに使用されるステンレス材のリン酸への腐食性を考えると150℃以下が望ましく、ヒ素化合物の揮発を促進するためには100℃以上が好ましい。

#### 【0016】

なお、本発明において、ヒ素化合物は、ハロゲン化水素とともに系外に排出されるが、これらは、水に吸収させた後中和処理を行う、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液中に吸収させる等の方法により処理するのが好ましい。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下に実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0018】

##### 実施例1

ヒ素含有量34ppmのリン酸( $P_2O_5$ 濃度84%)500mlを、1L三口ガラスフラスコに投入し、130℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを20ml/分の通気速度で吹き込んだ。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。その結果、吹き込み開始から120分後のリン酸中のヒ素濃度は、0.5ppmにまで減少していた。

【0019】

## 実施例 2

実施例 1 において、塩化水素吹き込み前に塩化鉄(II) 0.1 g 添加する以外は、全て実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、吹き込み開始から 120 分後のリン酸中のヒ素濃度は、0.03 ppm であった。

【0020】

## 実施例 3

実施例 1 において、塩化水素吹き込み前に塩化スズ(II)二水和物 0.5 g 添加する以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、吹き込み開始から 120 分後のリン酸中のヒ素濃度は、0.07 ppm であった。

【0021】

## 実施例 4

ヒ素含有量 15 ppm のリン酸 ( $P_2O_5$  濃度 65%) 500ml を、1L 三つ口ガラスフラスコに投入し、130℃で加熱攪拌しながら、ガラスボールフィルター付きガラス管を挿入し、塩化水素ガスを 50 ml / 分の通気速度で吹き込んだ。排出される塩化水素ガスは、水酸化ナトリウム水溶液でトラップした。その結果、吹き込み開始から 180 分後のリン酸中のヒ素濃度は、0.8 ppm であった。

【0022】

## 【発明の効果】

本発明方法による脱ヒ素効果が優れているという理由は、明らかでないが、ハロゲン化水素とヒ素が反応し、ハロゲン化ヒ素を生じ、この化合物は揮発性を有するため、系外に除去されるものと見られる。また、酸性下でハロゲン化水素を発生するような化合物を微量添加することで、さらに脱ヒ素が促進される効果については、その理由は全く不明であるが、特に還元剤として作用する金属ハロゲン化物を添加した場合に、その効果が著しいため、ヒ素自身が還元され、揮発しやすくなっているのではないかと推測される。つまり、本発明方法は、リン酸とハロゲン化水素とを接触させる簡便な操作で、人体に有害なヒ素をリン酸中から効果的に除去できる方法であり、産業上極めて有用なものである。また本発明のリン酸の脱ヒ素方法は、処理工程が単純で、特別な装置も必要としないため、処



理にかかるトータルコストが安上がりで済むという利点もある。さらに、一般的な工業用リン酸のヒ素含有量数十ppmを、およそ1ppm以下まで除去でき、さらにハロゲン化物を添加する方法を実施すると、およそ0.1ppm以下まで除去可能である優れた方法であり、産業界に寄与すること大である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】人体に有害なヒ素をリン酸中から効果的に除去する方法を提供すること

。

【解決手段】（１）ヒ素を含有するリン酸とハロゲン化水素とを接触させ、リン酸中からヒ素を除去することを特徴とするリン酸の精製方法、（２）リン酸中でハロゲン化水素を発生する化合物を添加する前記（１）記載の精製方法、（３）リン酸の $P_2O_5$ 濃度が72%以上である前記（１）記載の精製方法、（４）ハロゲン化水素が塩化水素である前記（１）記載の精製方法、（５）リン酸中でハロゲン化水素を発生する化合物が、鉄(II)、銅(I)、スズ(II)の塩化物である前記（１）記載の精製方法。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名 東洋紡績株式会社

